

鉄の黒染研究

(第 3 報)

電気処理法

小山 亮 清

Studies on the Ferroso ferric Oxide Film

III. The electric process

RYOSEI KOYAMA

緒 言

鉄を黒染させるには煮染法を用いるのが普通である。作業の容易と短時間に終るためであるが50%という濃厚苛性曹達が作用液の主体であるため加熱液でも非常に粘稠であって鉄が此の粘った液に侵漬の時にピンホールが出来る。此のピンホールは空気泡の微粒であるのでピンホールが一度出来ると作用液の鉄に触れる事が阻まれてこの部分の黒染が出来ないで金属面として残り発錆の原因となる。これを避けるには作用液の濃度を薄くするか又は温度を高めねばならないが、煮染法では苛性曹達濃度が低下しては黒染にならないので電流によって流動性のある比較的薄いアルカリ液で濃厚アルカリ液と同じ効果が得られればピンホールの生成が回避出来るのではないかと考案されて来た。即ち此の方法は煮染法を改良するのが目的である。

電流で薬液が金属表面に金属塩を形成する事は大部古くから知られ色々試みられているが鉄に限らず各種金属で実験されたもので此等の文献中で鉄の黒染関係のものは割合少い。即ち薬液とか電流効果を鉄表面に如何様に作用するかの研究報告で鉄表面の受けた効果即黒染を目標としたものは研究の上からは二次的なものである。但し特に兵器に就ては注目され特許が多く軍事機密として内容が秘匿されていた事情もあり、又此の機構については不明瞭に置かれて

いった作用液の組成が変れば酸化膜の生成状態が変わって来て、当然色調光沢が変る事になる。即ち特許の多くは作用液の組成に関するものである。煮染の場合と違うのは煮染では時間温度が色調に可成り影響するのであるが電気処理法では電気密度で一応条件が定まるので作用液の組成の相違が色調に現われて来るので割合正しく此の原因を指摘する事が出来る筈で作用液の組成の効果を検討するにはよい方法である。特許等のために互の文献に一定の基準が無く当然作用液の成分組成、作用条件を一定にして無いために比較が出来ず、比較なしによい色調が与えられる結果が得られたという様な記載に過ぎない。従って研究に際しては一応基準液を定めて電流密度を一定にして、此等組成及添加物の効果を検討せねばならない。検討の方法として組成成分の変化を定量的に測定して其の組成の変化と試験板に現われた色調其他の物理的性質とを比較せねばならない。

電解槽として11.5cm×9.5cm 深さ10cmのプラスチック製槽に鉄板50mm×50mm×2mmの試験片を4枚直列として通電した。交流4-8V, 2-8Aの通電を行なう際に10分毎に電極板の面を反転、或は直列順序を順次移動さす等の方法で各電極板が出来る限り均一に同一条件で通電を受けられるかという工夫で操作を行なった。当然通電によって極面の作用液は加熱されるので作用液を攪拌して冷却さすと同時に極板に作用液全体が均一に接触して部分的変化の生ぜぬ

様の努力を払った。

作用液の苛性曹達は現在工業的に使用されている濃度が大体 3 N 程度であるのでこれを基準として酸化剤として KNO_3 , KClO_3 添加物にハロゲン化合物 KCl , KBr , 亜硝酸塩, 更に, 他の金属塩も添加して色調に及ぼす影響を見た。通電即ち電解の前後に作用液を採取して苛性曹達の濃度変化, 酸化剤の消費量, 他の添加物の量的変化等を測定した。苛性曹達量は増加している結果となるが電解槽が解放式で通電によって加温され, 然も液を均一にするための攪拌によって水分の一部が蒸発されて濃縮された結果と考えられるので通電後に電解槽全液について定量した結果は苛性曹達には量的に変化なく煮染法の場合には Na_3FeO_3 の生成によって苛性効果に影響を生じたが電解方式では 3 N の濃度で低温のために鉄に作用して Na_3FeO_3 を生成する事の無かった事は電解液を稀釈しても $\text{Fe}(\text{OH})_3$ による沈澱又は呈色の示さね事で明かとなった。従って苛性曹達量は変化ない事を確認した。従って作業の途中で採取した試液の苛性曹達量の水分蒸発による濃縮と判断され

るが此の電解経過の測定の場合, 其の都度, 全電解液に就いて定量測定する事なく苛性曹達量を一定として他の酸化剤添加物等の消費量を換算する事が便宜であり特に定性的に黒染効果の消長を測る場合には特に此等酸化剤の絶対量を算出せずとも一応苛性曹達量の基準量より其の得た定量数に比率加算する事によって正しい消費量の算出出来る事とする。

此の電解に際して作用液の濃縮は開放式電解槽を使用し, 然も液を均一化するために攪拌する事によって通電によって加温される電解液, 或は電極の鉄板の加温は作用液が濃度を高くするに従って電流抵抗による発熱量の増加する事は当然である。

酸化剤は膜形成に伴って消費され減少する事が確められた。亜硝酸塩でも同様である。ハロゲン塩は色調に強い影響を与える。例えば KBr を添加する場合, 色調は濃厚となる。定量の際に此の残留ハロゲン塩 KBr を例とする時に意外に多量 KBr が消費された事になるが, 黒染鉄板

面を溶解して KBr を測定しても極めて微量であって恐らく臭素酸塩に変化して, AgNO_3 による AgBr の沈澱を生ぜぬ事に原因すると思われる。⁽⁶⁾

其他の金属塩の色調への影響に就ては第 1 報に示した通りであるが添加金属塩の消費量は極めて僅少であるが金属の種類によっては定量的に検討する必要があるが鉄黒染の上からは問題にする程の優秀な色調効果は得られなかった。

結 論

1. 電気処理法の機構を明確にするために基準液を作り電流密度を一定にし作用液の苛性曹達, 酸化剤及び添加物の消費量を定量した結果は苛性曹達量には変化ない。
2. 酸化剤は当然消費される。 KNO_3 の方が, KClO_3 よりも黒味が濃い。又 KNO_3 に KBr の添加した場合は暗緑調の黒味を帯びる。 KClO_3 による黒染膜は剝離される処がある。恐らく此の酸化膜は硬質で柔軟性が劣るとと思われる。
3. 添加物中ハロゲン塩は色調に影響を与えるがハロゲン塩の消費量が意外に多い。即ち KCl , KBr 等の場合は塩素酸塩, 臭素酸塩に変化される結果 AgNO_3 によって沈澱せぬハロゲンとなるものと思われる。
4. 防錆の上からピンホールが生じ難い点から防錆効果を増進さす事には追試中である。

実験の部

使用電解槽は $11.5\text{cm} \times 9.5\text{cm}$ 深さ 10cm のプラスチック製槽である。使用する作用液は 400cc. とし此れに $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 2\text{mm}$ の鉄板電極 4 枚を直列で交流を通し, 電圧, 電流量を種々変更して実験した。

作用液 400cc. は苛性曹達 3 N 此れに酸化剤, 其他添加物等の薬品を混溶させたもので通電 10 分毎に電極板の面を反転又は位置を移動させ交流による作用を各電極板が出来る限り均一にする様にし, 又液温の上昇は槽外を冷水で冷却し, 電極板へ作用液の接触を均一にするため攪拌し

て同時に液温の局部上昇を防いだ。従って30—40℃に大体保持する様に試みた。

A. 作用液の定量法

前第2報の煮染法の実験で用いた定量方式と同一要領で行った。

1. 苛性曹達

H₂SO₄規定液は1.828Nで指示薬も

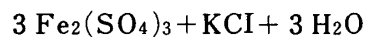
B.T.Bである。

2. KClO₃, KNO₃⁽²⁾

H₂SO₄酸性でFeSO₄ N/10×0.870の規定液を加えて10分間煮沸させてKClO₃又はKNO₃によってFeSO₄が完全に酸化された後に冷却して試料25cc.に対して J.I.S で規定されたMnSO₄ 燐酸液10cc.を加えて残留するFeSO₄をKMnO₄で逆滴定を行なった。滴定終点が極めて明瞭である事は正確度が高められる。勿論NaNO₂等の亜硝酸塩の混溶の場合はKMnO₄を消費する故予め此等亜硝酸を定量すると同時に此等亜硝酸塩を定量したまま硝酸塩に酸化されて残存するものとしてKClO₃, KNO₃等の上記定量の際に此等亜硝酸塩量を測定値より差引いてKClO₃, KNO₃の定量は勿論亜硝酸塩の定量の確認も行なわれる。

即ち $5 \text{NaNO}_2 + 2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 5 \text{NaNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ に示す様NaNO₂はNaNO₃に酸化される。

従ってNaNO₂をKMnO₄で滴定定量した液にKNO₃, KClO₃が混溶している場合に此のKNO₃ KClO₃を定量するために規定液FeSO₄を加え、



となるがNaNO₂がKMnO₄で酸化して生成したNaNO₃も当然FeSO₄を消費するので予のNaNO₂を測定して置いて滴定してKClO₃, KNO₃を測定した滴定数から差引く必要がある。

3. NaNO₂⁽³⁾

H₂SO₄酸性にしてKMnO₄で滴定した。

4. ハロゲン

添加したハロゲン塩の消費量の測定のために液をHNO₃酸性してN/10 AgNO₃で滴定して定量をした。

B. 実験第一

酸化剤KNO₃を使用した例

交流の通電で電解液の液温が当然上昇するため通電時間が長く然も液の攪拌のために液の水分が蒸発して濃縮される事は苛性曹達の含有量の増加から判断出来る。当然部分的にNa₃FeO₃が生成されるものと思われるが苛性曹達が3Nの比較的稀薄液のためにFe(OH)₃の沈澱が殆んど認められない。

(a)使用液	温 度	V	A	NaOH	KNO ₃	KBr	NaNO ₂
(1)通電40分				3.27N	2.23%	1.22%	
(2)通電40分	30—45℃	7	8	3.33N	1.73%	1.22%	
(b)使用液	35—50℃	7	8	3.43N	1.43%	1.22%	
				2.81N	1.37%	2.51%	3.00%
(1)通電40分	30—45℃	7	8	2.88N	1.04%	2.39%	2.74%
(2)通電40分	35—50℃	7	8	2.98N	1.00%	2.34%	2.36%

C. 実験第二

酸化剤 KClO₃を使用した例

	温 度	V	A	NaOH	KClO ₃	KBr
使用液				3.50N	3.45%	0.61%
(1)通電40分	30—40℃	6	8	3.60N	3.43%	0.47%
(2)通電40分	30—45℃	7	8	3.63N	3.43%	0.37%

文 献

1) 英国特許 164, 128

2) 日本工業規格 J.I.S K1429 K1430

K1438 K1459

3) 日本工業規格 J.I.S K1427

4) 特 許 150, 639 160, 649

5) 特 許 128, 570

6) 小山亮清：聖徳栄養短期大学紀要，4，1(1973)。